

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



558157

(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/108824 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 53/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014310

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 11 日 (11.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-161651 2003 年 6 月 6 日 (06.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内藤 匡道 (NAITO, Masamichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba

(JP). 酒井 郁典 (SAKAI, Ikunori) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 杉本 吉男 (SUGIMOTO, Yoshio) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 坪原 健太 (TSUBOHARA, Kenta) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都 品川区 西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, ID, IN, SG, US, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CZ, DE, FR, GB, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROPYLENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: プロピレン系樹脂組成物

(57) Abstract: A propylene resin composition comprising (A) 89 to 30 wt% of a crystalline propylene block copolymer specified in the content of matter soluble in n-decane at 23°C, the limiting viscosity [ $\mu$ ]<sub>a</sub> of the matter as determined in decalin at 135 °C, melt flow rate (MFR) as determined at 230°C under a load of 2160g, and the isotactic pentad proportion of the propylene homopolymer segment as determined by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, (B) 5 to 25 wt% of another crystalline propylene block copolymer specified in the content of matter soluble in n-decane at 23°C, the limiting viscosity [ $\mu$ ]<sub>b</sub> of the matter as determined in decalin at 135 °C, melt flow rate (MFR) as determined at 230°C under a load of 2160g, and the isotactic pentad proportion of the propylene homopolymer segment as determined by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, (C) 1 to 20 wt% of an elastic polymer having a melt flow rate (MFR) of 0.5 to 30g/10min as determined at 230°C under a load of 2160g, and (D) 5 to 25 wt% of an inorganic filler.

[続葉有]



WO 2004/108824 A1



---

(57) 要約:

(A) 特定の $23^{\circ}\text{C}$ n-デカン可溶分量、この可溶成分の $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$  a、メルトフローレート (MFR/ $230^{\circ}\text{C}$ 、荷重 $2160\text{ g}$ )、ポリプロピレン単独重合部分の $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率を有する結晶性プロピレンブロック共重合体 $89\sim 30$ 重量%、

(B) 特定の $23^{\circ}\text{C}$ n-デカン可溶分量、この可溶成分の $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$  b、メルトフローレート (MFR/ $230^{\circ}\text{C}$ 、荷重 $2160\text{ g}$ )、ポリプロピレン単独重合部分の $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率を有する結晶性プロピレンブロック共重合体 $5\sim 25$ 重量%、

(C) メルトフローレート (MFR/ $230^{\circ}\text{C}$ 、荷重 $2160\text{ g}$ ) が $0.5\sim 30\text{ g}/10$ 分であるエラストマー性重合体 $1\sim 20$ 重量%、および

(D) 無機充填材 $5\sim 25$ 重量%を配合してなるプロピレン系樹脂組成物。

## 明 細 書

## プロピレン系樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、機械物性、耐光色相変化、およびフローマークやウエルドなどの外観に優れた成形品を提供することができる、プロピレン系樹脂組成物に関する。

## 10 背景技術

ポリプロピレン組成物は、自動車部品、機械部品、電気部品など種々の分野で利用されており、要求される性能に応じて種々の添加物が配合されている。

たとえば、自動車部品などの剛性と耐衝撃性とが要求される分野においては、結晶性プロピレンブロック共重合体にエラストマー、タルクを配合したポリプロ  
15 プロピレン組成物が利用されている（特開 2002-30196 号公報など）。

上記ポリプロピレン組成物を自動車部品用材として用いる場合、塗装しないで樹脂に顔料を配合してなる着色成形品として用いられることがあるため、単に剛性や衝撃強度に優れているのみならず、成形品とした際に、フローマークなどの外観不良が発生しないような優れた成形性が要求される。しかしながら、  
20 上記特性を十分に満足する結晶性プロピレン系樹脂組成物は得られていない。

本発明の目的は、剛性、耐衝撃強度などの機械物性に優れ、フローマークやウエルドなどが目立たず外観にも優れたプロピレン系樹脂組成物を提供することにある。

## 発明の開示

本発明者らは、上記の問題を検討した結果、結晶性プロピレンブロック共重合体として特定のプロピレンブロック共重合体を配合することにより、上記の目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

5      すなわち本発明の第1の発明によれば、

(A) 23℃n-デカン可溶分量が15～35重量%で、かつこの可溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$  aが1～5 dl/g未満であり、ASTM D1238の方法で測定したメルトフローレート (MFR / 230℃、荷重2160 g) が10～150 g/10分であり、ポリプロピレン単独重合部分の<sup>13</sup>C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.97以上である結晶性プロピレンブロック共重合体89～30重量%、

10

(B) 23℃n-デカン可溶分量が15～35重量%で、かつこの可溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$  bが5～10 dl/gであり、ASTM D1238の方法で測定したメルトフローレート (MFR / 230℃、荷重2160 g) が1～35 g/10分であり、ポリプロピレン単独重合部分の<sup>13</sup>C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.97以上である結晶性プロピレンブロック共重合体5～25重量%、

15

(C) メルトフローレート (MFR / 230℃、荷重2160 g) が0.5～30 g/10分であるエラストマー性重合体1～20重量%、

20    および

(D) 無機充填材5～25重量%

を配合してなるプロピレン系樹脂組成物（ここで(A)～(D)の合計が100重量%）が提供される。

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、

前記 (C) エラストマー性重合体の極限粘度  $[\eta]_e$  と、前記 (A) 結晶性プロピレンブロック共重合体の  $n$ -デカン可溶成分の極限粘度  $[\eta]_a$  とが、次の (1) 式の関係を有するプロピレン系樹脂組成物が提供される。

$$0.5 \leq [\eta]_e / [\eta]_a \leq 2 \quad (1)$$

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るプロピレン系樹脂組成物について具体的に説明する。

#### 10 (A) 結晶性プロピレンブロック共重合体および (B) 結晶性プロピレンブロック共重合体

本発明で用いる (A) 結晶性プロピレンブロック共重合体は、樹脂全体として ASTM D1238 に準拠して 230℃、2.16 kg 荷重下で測定されるメルトフローレート (MFR) が 20～150 g/10 分、好ましくは 25  
15 ～100 g/10 分の範囲にある。

本発明で用いる結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) は、この樹脂を  $n$ -デカンにて溶剤分別した場合、23℃  $n$ -デカンに可溶な成分 (b-A) と 23℃  $n$ -デカンに不溶な成分 (a-A) とに分別される。その成分含有量は、23℃  $n$ -デカンに可溶な成分 (b-A) が 15～35 重量%、特に好ましくは 1  
20 7～25 重量%であり、23℃  $n$ -デカンに不溶な成分 (a-A) が 65～85 重量%、特に好ましくは 75～83 重量%であり、ポリプロピレン単独重合部分の  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したアイソタクチックペンタッド分率が 0.97 以上、好ましくは 0.975 以上、さらに好ましくは 0.98 以上である。

また、本発明で用いる結晶性プロピレンブロック共重合体 (B) は、この樹

脂を  $n$ -デカンにて溶剤分別した場合、 $23^{\circ}\text{C}$   $n$ -デカンに可溶な成分 ( $b$ -B) と  $23^{\circ}\text{C}$   $n$ -デカンに不溶な成分 ( $a$ -B) とに分別される。その成分含有量は、 $23^{\circ}\text{C}$   $n$ -デカンに可溶な成分 ( $b$ -B) が  $15 \sim 35$  重量%、特に好ましくは  $17 \sim 25$  重量%であり、 $23^{\circ}\text{C}$   $n$ -デカンに不溶な成分 ( $a$ -B) が  $55 \sim 85$  重量%、特に好ましくは  $75 \sim 83$  重量%であり、ポリプロピレン単独重合部分の  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したアイソタクチックペンタッド分率が  $0.97$  以上、好ましくは  $0.975$  以上、さらに好ましくは  $0.98$  以上である。

上記(A)または(B)の結晶性プロピレンブロック共重合体の  $n$ -デカン溶剤分別は、次のようにして行う。

- 10 すなわち、ポリプロピレンブロック共重合体樹脂試料  $5\text{ g}$  を  $135^{\circ}\text{C}$  の  $n$ -デカン  $500\text{ ml}$  に添加し、充分攪拌して可溶性成分 (可溶性のポリマー) を完全に溶解する。その後、 $23^{\circ}\text{C}$  に降温して  $24$  時間放置する。次に、この  $n$ -デカン溶液を遠心分離し、分離後の液相を  $1000\text{ ml}$  のアセトン中にデカンテーションし、ポリマーを析出させる。この析出物を濾過、洗浄、乾燥し、
- 15  $23^{\circ}\text{C}$   $n$ -デカンに可溶の成分 ( $b$ ) とする。 $23^{\circ}\text{C}$   $n$ -デカンに可溶の成分 ( $b$ ) 以外の成分を  $23^{\circ}\text{C}$   $n$ -デカンに不溶の成分 ( $a$ ) とする。

本報では(A)または(B)の( $a$ )成分をそれぞれ( $a$ -A)、( $a$ -B)と標記し、(A)または(B)の( $b$ )成分をそれぞれ( $b$ -A)、( $b$ -B)と標記する。

- 本発明で用いる結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) において、 $23^{\circ}\text{C}$
- 20  $n$ -デカンに不溶な成分 ( $a$ -A) は、通常、プロピレンから導かれる構造単位のみからなることが好ましいが、少量、たとえば  $10$  モル%以下、好ましくは  $5$  モル%以下の他のモノマーから導かれる構造単位を含有していてもよい。他のモノマーとしては、たとえばエチレン、 $1$ -ブテン、 $1$ -ペンテン、 $1$ -ヘキセン、 $4$ -メチル- $1$ -ペンテン、 $3$ -メチル- $1$ -ペンテン、 $1$ -ヘプテ

ン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセンなどのプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン；スチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物；酢酸ビニルなどのビニルエステル；無水マレイン酸などの不飽和有機酸またはその誘導体；共役ジエン；ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ポリエン類などが挙げられる。これらの中では、エチレン、炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィンなどが好ましい。これらは2種以上共重合されていてもよい。

本発明で好ましく用いることのできる結晶性プロピレンブロック共重合体  
10 (A)の(a-A)23℃n-デカン不溶部のMFRは、10~400g/10分、好ましくは20~250g/10分の範囲である。

23℃n-デカンに可溶な成分(b-A)は主としてプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体部であるが、プロピレン単独重合体の一部、たとえば低分子量物などの重合の際に生じる副生物などが含まれる。

15 23℃n-デカンに可溶な成分(b-A)を形成するプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレンおよび/または炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンなどである。具体的なものとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセンなどの $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらの中では、エチレンが  
20 好ましい。

本発明で用いる結晶性プロピレンブロック共重合体(A)の23℃n-デカン可溶分(b-A)の極限粘度( $[\eta]$ <sub>a</sub>；デカリン中、135℃)は1~5dl/g未満、特に1.5~4.0dl/gであることが好ましい。

また、結晶性プロピレンブロック共重合体 (B) の 23℃ n-デカン可溶分 (b-B) の極限粘度 ( $[\eta]$  b ; デカリン中、135℃) は 5 ~ 10 dl / g、特に 6.5 ~ 9 dl / g であることが好ましい。

本発明で用いる結晶性プロピレンブロック共重合体(A)または(B)を製造する  
5 方法としては、たとえば、高立体規則性ポリプロピレン製造用触媒の存在下に、多段重合により製造する方法を挙げることができる。すなわち、本発明のプロピレンブロック共重合体は、(i) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、(ii) 有機金属化合物触媒成分と、(iii) ドナー成分とから形成される高立体規則性ポリプロピレン製造用の重  
10 合用触媒の存在下に、第1段にて実質的に水素の存在下もしくは非存在下でプロピレンを重合させるプロピレン単独重合体部 (A-2) または(B-2) を、最終的に得られるプロピレンブロック共重合体(A)または(B)全体の 65 ~ 85 重量%製造する段階と、プロピレンおよび  $\alpha$ -オレフィンを共重合させて、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体部 (b) を、最終的に得られるプロピレ  
15 ンブロック共重合体(A)または(B)全体の 15 ~ 35 重量%製造する段階とを含む2段以上の多段重合により製造することができる。分子量および極限粘度  $[\eta]$  の調整方法は特に制限されないが、分子量調整剤として水素を使用する方法が好ましい。

各段の重合は連続的に行うこともできるし、バッチ式あるいは半連続式に行  
20 うこともできるが、連続的に行うのが好ましい。また重合は、気相重合法あるいは溶液重合、スラリー重合、バルク重合などの液相重合法など公知の方法で行うことができる。第2段以降の重合は、前段の重合に引き続いて、連続的に行うのが好ましい。また、バッチ式で行う場合、1器の重合器を用いて多段重合することもできる。



重合媒体として、不活性炭化水素類を用いてもよく、また液状のプロピレンを重合媒体として用いてもよい。また各段の重合条件は、重合温度が約 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で、また重合圧力が常圧 $\sim 9.8 \text{ MPa}$ （ゲージ圧）、好ましくは約 $0.2 \sim 4.9 \text{ MPa}$ （ゲージ圧）の範囲内で適宜選択される。

### (C) エラストマー性重合体

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、第3の成分として(C)エラストマー性重合体を含有する。エラストマー性重合体(C)は、1種単独でも、2種以上の組み合わせにても使用することができる。

本発明で用いることのできるエラストマー性重合体(C)として、好ましくは、オレフィン系エラストマーとスチレン系エラストマーとを挙げることができる。

オレフィン系エラストマーとしては、炭素数 $2 \sim 20$ 、好ましくは $2 \sim 10$ の $\alpha$ -オレフィンの共重合体からなるエラストマーが使用できる。 $\alpha$ -オレフィンの具体的なものとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどが挙げられる。これらの $\alpha$ -オレフィンは、2種もしくは3種以上を併用する。オレフィン系エラストマーの具体的なものとしては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・デセン共重合体などのエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体などが挙げられる。

このようなオレフィン系エラストマーのより具体的なものとしては、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴムなどのジエン成分を含まない非晶性または低結晶性の $\alpha$ -オレフィン共重合体；エチレン・

5 プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・1, 4-ヘキサジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・シクロオクタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・メチレンノルボルネン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴムなどのエチレン・

10 プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム；エチレン・ブタジエン共重合体ゴムなどが挙げられる。

本発明のプロピレン系樹脂組成物に好ましく混合されるスチレン系エラストマーとしては、スチレン・エチレン/ブチレン・スチレンブロック共重合体（SEBS）に代表されるスチレンを20%以上含むエラストマーが挙げられる。

SEBSは、一般的にスチレン・ブタジエン系ブロック共重合体であるSB

15 S（スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体）の水添物として知られている。本発明では、SEBSとともにSBSおよび他のスチレン・共役ジエン系共重合体あるいはこれらの完全または不完全水素化物を用いてもよい。

本発明におけるSEBSは、ポリスチレンブロック単位とポリエチレン/ブチレンゴムブロック単位とからなる熱可塑性エラストマーである。このような

20 SEBSでは、ハードセグメントであるポリスチレンブロック単位が物理架橋（ドメイン）を形成してゴムブロック単位の橋かけ点として存在しており、このポリスチレンブロック単位間に存在するゴムブロック単位は、ソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

本発明で用いられるSEBSは、ポリスチレン単位を14～40モル%の量

で含有していることが望ましい。なおスチレンから導かれる単位の含有量は、赤外線分光法、NMR分光法などの常法によって測定される値である。

SEBSのメルトフローレート (MFR ; ASTM D1238に準拠して 230℃、2.16kg 荷重下で測定) は、0.01~100g/10分、好ましくは0.5~30g/10分であることが望ましい。

このようなスチレン・共役ジエン系共重合体としては、具体的に、SBR (スチレン・ブタジエンランダム共重合体)、SBS、PS-ポリイソプレンブロック共重合体、SIS (スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体) およびSIS水添物 (SEPS) などが挙げられ、より具体的には、クレイトン (Kraton: シェル化学 (株) 製)、キャリフレックスTR (シェル化学 (株) 製)、ソルブレン (フィリップスペトロリアム社製)、ユーロブレンSOLT (アニッチ社製)、タフブレン (旭化成 (株) 製)、ソルブレン-T (日本エラストマー社製)、JSRTR (日本合成ゴム社製)、電化STR (電気化学社製)、クインタック (日本ゼオン社製)、クレイトンG (シェル化学 (株) 製)、タフテック (旭化成 (株) 製) (商品名) などが挙げられる。

本発明でいうスチレン系エラストマーとしては、上記SEBSの他、たとえば、スチレン・ブタジエンゴム、およびその水添物などを挙げることができる。

本発明で用いる (C) エラストマー性重合体の極限粘度  $[\eta]_e$  は、前記 (A) 結晶性プロピレンブロック共重合体のn-デカン可溶分 (b-A) の極限粘度  $[\eta]_a$  との間に、次の (1) 式の関係があることが、樹脂組成物滞留時の衝撃強度がより低下しにくいため望ましい。

$$0.5 \leq [\eta]_e / [\eta]_a \leq 2 \cdots \cdots (1)$$

#### (D) 無機充填剤

本発明で用いる (D) 無機充填剤としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維などが挙げられる。これらの中ではタルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクが好ましい。タルクは平均粒が  $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  のものが望ましい。無機充填剤 (D) は 1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。

#### プロピレン系樹脂組成物

10 本発明のプロピレン系樹脂組成物において、その組成割合は、結晶性プロピレンブロック共重合体 (A)  $89 \sim 30$  重量%、好ましくは  $82 \sim 47$  重量%、結晶性プロピレンブロック共重合体 (B)  $5 \sim 25$  重量%、好ましくは  $8 \sim 20$  重量%、エラストマー性重合体 (C)  $1 \sim 20$  重量%、好ましくは  $2 \sim 10$  重量%、(D) 無機充填材  $5 \sim 25$  重量%、好ましくは  $8 \sim 23$  重量%である。

15 本発明のプロピレン系樹脂組成物には、前記 (A) ～ (D) 成分の他に、必要に応じて、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、耐光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、脂肪酸金属塩、軟化剤、分散剤、充填剤、着色剤、滑剤、顔料などの他の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

前記酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系またはリン系のいずれの酸化防止剤でも配合することができる。酸化防止剤の配合量は、結晶性プロピレンブロック共重合体 (A)、結晶性プロピレンブロック重合体 (B)、およびエラストマー性重合体 (C) 成分の合計  $100$  重量部に対して  $0.01 \sim 1$  重量部、好ましくは  $0.05 \sim 0.3$  重量部とするのが望ましい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物の製造方法としては、(A) プロピレンプロ

- ック共重合体と、(B)プロピレンブロック共重合体、(C) エラストマー性重合体、および (D) 無機充填材並びに必要な応じて耐熱安定剤などを、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダーまたはタンブラブレンダーなどで混合し、得られた組成物を、押出機などを用いることにより、目的とする
- 5 プロピレン系樹脂組成物のペレットとして得る方法を挙げることができる。

- 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、剛性、耐衝撃強度などの機械物性に優れるとともに、フローマークやウエルドなどが目立たず外観にも優れており、特に自動車部品の原料として好ましく使用できる。自動車部品の具体的なものとしては、内装用途としては、インスツルメントパネル、グローボックス、コンソールボックス、ドアトリム、ピラートリム、ステアリングコラムカバーなど
- 10 が挙げられ、外装用途としては、バンパー、サイドモールなどが挙げられる。

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例になんら限定されるものではない。

15

なお、本発明における各物性の測定は、次の方法に基づいて行った。

メルトフローレート：ASTM D 1 2 3 8 に準拠した条件にて測定した。

ポリプロピレンの $[\eta]$ ：ポリプロピレンを135℃デカリンに溶解して測定した極限粘度 $[\eta]$ を用いた。

- 20 mmmm分率：アイソタクチックペンタッド分率、 $^{13}\text{C}$ -NMRにて測定した。

アイゾット衝撃強度(23℃)：ASTM D 2 5 6 に準拠した条件にて測定した。

曲げ弾性率：ASTM D 7 9 0 に準拠した条件にて測定した。

低温脆化温度：ASTM D 7 4 6 に準拠した条件にて測定した。

### 実施例

次に実施例を通して本発明を説明するが、本発明はそれら実施例によって何  
5 ら限定されるものではない。

実施例で使用した原料は以下のとおりである。

(a) プロピレンブロック重合体 (A 1) :

	MFR (230℃)	: 30 g / 10分
	23℃n-デカン可溶分量	: 23重量%
10	135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$	: 2.5 dl / g

ポリプロピレン単独重合部分の  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したアイソタクチック  
ペンタッド分率 : 0.981

(b) プロピレンブロック重合体 (A 2) :

15	MFR (230℃)	: 25 g / 10分
	23℃n-デカン可溶分量	: 22重量%
	135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$	: 2.3 dl / g

ポリプロピレン単独重合部分の  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したアイソタクチック  
ペンタッド分率 : 0.957

(c) プロピレンブロック重合体 (A 3) :

	MFR (230℃)	: 50 g / 10分
	23℃n-デカン可溶分量	: 23重量%
	135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$	

13

: 2.5 dl/g

ポリプロピレン単独重合部分の  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したアイソタクチックペンタッド分率 : 0.980

(d) プロピレンブロック重合体 (B):

5 MFR (230°C) : 11 g/10分

23°C n-デカン可溶分量 : 23重量%

135°C デカリン中で測定される極限粘度  $[\eta]$

: 7.0 dl/g

10 ポリプロピレン単独重合部分の  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したアイソタクチックペンタッド分率 : 0.980

(e) エチレン, 1-ブテンからなるエラストマー性重合体 (C)

MFR (190°C) : 4 g/10分

密度 : 0.860 g/cm<sup>3</sup>

(f) タルク (D)

15 粒径 : 3  $\mu\text{m}$

表1に示した割合で成分 (A)、(B)、(C)、(D) および Irganox 1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 0.1重量部、Irgafos 168 (チバスペシャリティケミカルズ製) 0.1重量部およびステアリン酸カルシウム 0.1重量部をヘンシェルミキサーにてドライブレンドし、二軸混練機 (TEX 30、日本製鋼所製) にて200°Cで熔融混合、造粒して、各組成物のペレットを得た。

次いで、そのペレットを用いて射出成形により200°C、金型温度40°Cにて厚み2mmのフローマーク評価用平板状試験片、曲げ強度試験用の試験片 (A

- STM D790、厚み3.2mm、長さ127mm、幅12.7mm)、およびアイゾット衝撃試験用の試験片(STM D256、厚み3.2mm、長さ63.5mm、幅12.7mm)、低温脆化温度測定用試験片(STM D746、厚み2.0mm、長さ38.0mm、幅6.0mm)をそれぞれ作製
- 5 した。これら試験片を用いて曲げ試験、アイゾット衝撃試験、低温脆化温度測定、フローマーク評価およびメルトフローレートの測定を行い、その結果を表1に示した。



表 1

	内装用途				外装用途		
	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4
配合							
(A 1) 成分 (w t %)	6 0	6 5	7 5	—	—	—	—
(A 2) 成分 (w t %)	—	—	—	6 0	—	—	5 6
(A 3) 成分 (w t %)	—	—	—	—	5 6	7 1	—
(B) 成分 (w t %)	1 5	5	—	1 5	1 5	—	1 5
(C) 成分 (w t %)	5	5	5	5	1 2	1 2	1 2
(D) 成分 (w t %)	2 0	2 0	2 0	2 0	1 7	1 7	1 7
MFR	2 4	3 0	3 5	1 8	2 8	3 3	1 8
(g / 1 0 分)	○	○	○	○	○	○	○
曲げ弾性率	2100	2150	2120	1840	1510	1500	1350
(MP a)	○	○	○	×	○	○	×
アイソット衝撃強度	330	320	300	340	450 ≤	450 ≤	450 ≤
2 3 °C (J / m)	○	○	○	○	○	○	○
低温脆化温度	-3	-5	-3	-5	-30	-26	-32
(°C)	○	○	○	○	○	○	○
フローマーク外観	◎	○	×	○	◎	×	○
総合評価	◎	○	×	×	◎	×	×

◎; 非常によい、○; よい、×; 悪い

実施例 1 および 2 は、自動車内装部品用材料として、実施例 3 は、自動車外装部品用材料として機械物性、フローマーク外観ともに良好であった。中でも実施例 1 および実施例 3 は、特に良好な外観品質が得られた。一方、比較例 1 および比較例 3 は、機械物性は良好であるもののフローマーク外観が悪かった。

5 比較施例 2 および比較例 4 は、曲げ弾性率が低かった。

これらの理由により比較例 1 ～ 4 は、いずれも自動車部品用材料としては用いがたい。

#### 産業上の利用可能性

- 10 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、剛性、耐衝撃強度などの機械物性に優れるとともに、フローマークやウエルドなどが目立たず外観にも優れており、特に自動車用部品の原料として好ましく使用でき、その工業的価値が高い。

17

## 請求の範囲

1. (A) 23℃n-デカン可溶分量が15～35重量%で、かつこの可溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$  aが1～5 dl/g未満であり、ASTM D1238の方法で測定したメルトフローレート (MFR/230℃、荷重2160g) が10～150g/10分であり、ポリプロピレン単独重合部分の<sup>13</sup>C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.97以上である結晶性プロピレンブロック共重合体89～30重量%、

(B) 23℃n-デカン可溶分量が15～35重量%で、かつこの可溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$  bが5～10 dl/gであり、ASTM D1238の方法で測定したメルトフローレート (MFR/230℃、荷重2160g) が1～35g/10分であり、ポリプロピレン単独重合部分の<sup>13</sup>C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.97以上である結晶性プロピレンブロック共重合体5～25重量%、

15 (C) メルトフローレート (MFR/230℃、荷重2160g) が0.5～30g/10分であるエラストマー性重合体1～20重量%、  
および

(D) 無機充填材5～25重量%

を配合してなるプロピレン系樹脂組成物（ここで (A) ～ (D) の合計が100重量%）。

2. 前記 (C) エラストマー性重合体の極限粘度 $[\eta]$  e と、前記 (A) 結晶性プロピレンブロック共重合体のn-デカン可溶分の極限粘度 $[\eta]$  a とが、次の (1) 式の関係の有する請求項1に記載のプロピレン系樹脂組成物。

$$0.5 \leq [\eta] e / [\eta] a \leq 2 \quad (1)$$

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14310

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-344978 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text & WO 00/58398 A1 & EP 1086986 A1	1, 2
A	JP 9-176406 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Full text (Family: none)	1, 2
A	JP 60-184547 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 September, 1985 (20.09.85), Full text (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 December, 2003 (04.12.03)

Date of mailing of the international search report  
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14310

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-41088 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text & WO 02/94933 A1	1,2
A	JP 9-227735 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Full text (Family: none)	1,2
A	JP 7-286022 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text (Family: none)	1,2
A	JP 2002-155188 A (Japan Polychem Corp.), 28 May, 2002 (28.05.02), Full text (Family: none)	1,2

## 国際調査報告

国際出願番号・PCT/JPO3/14310

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-344978 A (出光石油化学株式会社) 2000. 12. 12, 全文献 & WO 00/58398 A1 & EP 1086986 A1	1, 2
A	JP 9-176406 A (三井石油化学工業株式会社) 1997. 07. 08, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 60-184547 A (昭和電工株式会社) 1985. 09. 20, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2003-41088 A (三井化学株式会社) 2003. 02. 13, 全文献 & WO 02	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子



4 J

8 4 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	/94933 A1	
A	JP 9-227735 A (三井石油化学工業株式会社) 1997. 09. 02, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 7-286022 A (三井石油化学工業株式会社) 1995. 10. 31, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2002-155188 A (日本ポリケム株式会社) 2002. 05. 28, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2